今関和泉・小根山隆祥*: 黄連アルカロイドの定量法並びにその色調との関係

Izumi Imaseki & Ryukichi Oneyama*: Determination of alkaloid in *Coptis*, and on the interrelation between alkaloidal content and color tone of the rhizome

一般に黄連の品質の優劣をきめる一手段としてその破折面の色調の度の濃いもの程良いとされているが，これについての実験的データの裏付は今迄のところ見当らない。著者等はこの点に関しその定量方法を考案し実験を試みた結果若干の知見を得た。即ちベルベリンの定量法としては既に第6改正日本薬局方収載のアセトンベルベリン重量法，山口，太幡，伊東氏等の直接光電光度計による比色法1)，或は高橋氏のイオン交換樹脂を用いる方法2) 等があるがこれらの諸方法は何れも本目的にそわないので新しくアルミナ及び第二燐酸カルシウム，アルミナ，ハイフロスーパーセル混合の各クロマトグラフィーを用いて市販生薬32検体について定量を試みた。

実験方法

塩酸ベルベリンの吸光度：山口氏1) 等の方法に従って得られた純塩酸ベルベリンのメタノール溶液について日立光電光度計 EPO-B 型を用い各フィルターにおける吸光度を測定した結果は Tab. 1. の通りであってフィルター No. 43 (420～440 mμ) に最大吸光波長部位を有している。

Tab. 1. Light absorbancy of berberine-HCl and the acidified methanol extract of *Coptis* rhizome.

HITACHI Photometer Type EPO-B

Filter No.	43	47	50	53	55	57	61	66
mμ	420-440	455-475	495-510	525-540	545-560	565-575	600-615	650-670
Berberine-HCl	0.680	0.143	0.005	—	—	—	—	—
Total coloring matter in MeOH	0.582	0.178	0.030	0.004	—	—	—	—

濃度と吸光度との関係：塩酸ベルベリンの定濃度希釈メタノール溶液 (γ/10 cc) につ

---

* 津村研究所. Tsumura Laboratory, Meguro-ku, Tokyo.

1) 山口，太幡，伊東: 薬誌 **73**: 1189 (1953),

2) 高橋: 文部省綜合研究班昭和32年度研究報告: 3 (1953).

いて上記光電光度計フィルター No. 43 における吸光度 e を測定した結果はTab. 2. に示される。而してその成績をもとにして測定値 e から濃度 $(\gamma/10\,\mathrm{cc})$ を推定する回帰方程式を最少自乗法で求めると (1) 及び (2) 式で Fig. 1. の通りである。

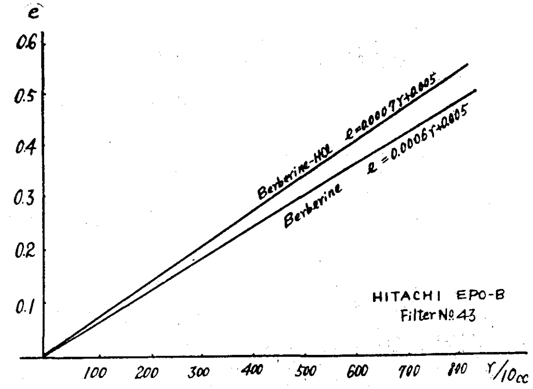

Fig. 1. Light absorbancy concentration.

Berberine-HCl

$$e=0.0007\gamma+0.005 \quad (1)$$

Berberine

$$e=0.0006\gamma+0.005 \quad (2)$$

但し (2) 式は (1) 式に 363/407.5=0.0890 を乗じて求めた。

Tab. 2. Light absorbancy concentration of berberine-HCl.

Concentr. of berberine-HCl (γ/10 cc).	650γ	320γ	190γ	130γ	65γ
e=Light absorbancy I	0.440	0.250	0.160	0.100	0.055
II	0.430	0.250	0.160	0.110	0.055
III	0.435	0.245	0.160	0.110	0.055
Av.	0.435	0.248	0.160	0.106	0.055

定量方法：黄連 0.1 g を微量抽出器[3]で 3 時間以上メタノール 10 cc で抽出しその抽出液をメタノールで全容 20 cc とする。

(1)　**黄連色調度の測定**：黄連の塩酸々性メタノール抽出液の最大吸光波長部位は Tab. 1. に示すようにベルベリンのそれと一致しているので便宜上次の方法に従ってその色調度をベルベリン量に換算して表示した。即ち上記抽出液より 1 cc を精確にとり塩酸々性としメタノールで全容 10 cc とする。これを光電光度計で測定しその値からベルベリンの回帰直線に当てはめてそのベルベリン量を黄連の全色素量即ち色調度とした。

(2)　**ベルベリン系アルカロイドの定量法**：前記抽出液より 2 cc を精確にとりメタノールを溜去しそれに蒸溜水 1～2 cc を加え加温，冷後 20% KJ 液を 0.5～1 cc を加えよくかきまぜて沈澱を遠沈分離し更にこのものをメタノール 1 cc, 10% メタノール性苛性カリを加えて微アルカリ性とし加温して沈澱を完全に溶解せしめ脱水芒硝で脱水

---

[3] 柴田，滝戸：薬誌 **72**：1312 (1952).

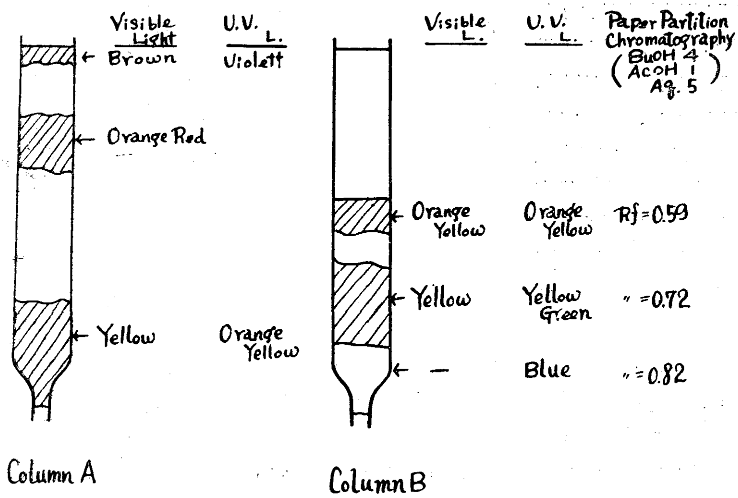

Fig. 2. Figure of chromatography.

後そのメタノール溶液をアルミナを充塡した 1×20cm のカラム (A カラム) を用いてメタノールで展開する。最初に流出してくる黄色の部分を集めメタノールを溜去しエーテル：メタノール (6：4) 混液で溶解せしめ，これを第2燐酸カルシウム：アルミナ：ハイフロスーパーセル (7：3：3) 混合の 1×15cm のクロマト塔 (B カラム) を用いて同混液で再び展開する。最初に流出してくる肉眼で無色，紫外線下では青色の部分を除き次に流出してくる鮮黄色，紫外線下で黄緑色の部分をとり前記光電光度計で測定する。なおこのフラクションにはベルベリンの外パルマチンも一緒に混入してくる。これらのクロマトグラムは Fig. 2. の通りである。又本定量操作でのベルベリンの回収率は平均 96% である。

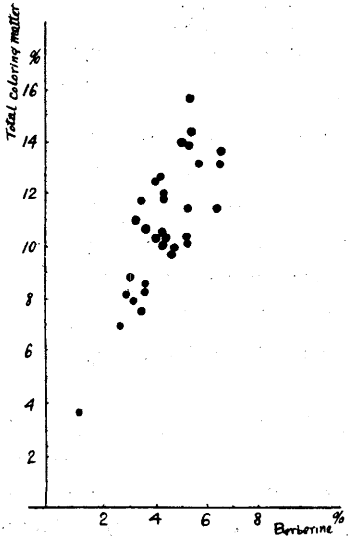

Fig. 3. Interrelation of berberine and total coloring matter.

実　験　結　果

前記定量法に従って市販の黄連 32 検体についてベルベリン及び生薬の酸性メタノール抽出液の黄色度をしらべた結果は Tab. 3. の通りであった。即ち黄連の酸性メタノール抽出液の全色素量はベルベリンパーセントに換算して最高 15% 前

後から最低7%程度でこれらの平均は10.7%，ベルベリン含量は最高7%から最依3%（1%と云う例外品が1例あったがこれは陳旧品である）でその平均は4.5%であった。又その全色素量中に占めるベルベリン系アルカロイド量の割合は約30%から50%の範囲にありその大半が35%から45%，平均42%であった (Fig. 3. 参照)。

Tab. 3. Contents of alkaloid and total coloring matter

Sample No.	Total coloring matter (A)*	Berberine (B)	B/A·100	Sample No.	Total coloring matter (A)*	Berberine (B)	B/A·100
1	15.60%	5.54%	35.4%	17	10.78%	3.35%	31.1%
2	8.67	3.06	35.3	18	11.52	3.62	31.k
3	10.57	3.67	34.8	19	8.49	3.81	44.9
4	10.37	4.06	39.2	20	6.90	2.75	39.9
5	7.84	3.39	43.3	21	11.64	4.48	3.85
6	12.50	4.33	34.6	22	7.37	3.60	49.4
7	13.66	5.53	40.4	23	3.41	1.15	33.8
8	11.56	4.48	38.8	24	14.18	5.44	38.4
9	9.56	4.80	50.0	25	10.06	4.38	43.6
10	13.04	5.85	44.8	26	11.28	5.52	49.0
11	9.66	4.82	49.8	27	12.35	4.07	32.9
12	13.88	5.22	38.6	28	8.20	3.79	46.0
13	10.08	4.31	42.8	29	10.51	5.61	53.3
14	11.34	5.57	49.1	30	10.13	4.15	40.8
15	8.02	3.00	37.4	31	11.40	6.55	57.3
16	13.08	6.92	52.9	32	13.70	6.80	49.7

* Total coloring matter was estimated as berberine.

以上の結果から市販の黄連はその破折面の色調の濃いもの程ベルベリン含量が高いことが判った。そしてその酸性メタノール抽出液の黄色々素量をベルベリ量に換算して値を求めるとそれの約35乃至45%がベルベリン系アルカロイドであろうと推定することが出来る。

以上本研究を行うに当りその機会を与えられ且御鞭韃を賜った社長津村重舎氏，専務取締役津村重孝氏並びに研究所佐々木一郎氏に厚く感謝すると共に検体を分与された東京都薬務部の諸氏に深謝する。

Summary

(1) Berberine in the rhizome of *Coptis* was estimated by the following method: the methanol extract was separated by column of alumina and a mixture of dibasic calcium phosphate: alumina: Hyflosuper-cel (7 : 3 : 3), the eluent yellow colored solution was collected and was measured by the photometer.

(2) The results of examination of 32 samples on the market have shown that the more color tone of the rhizome was deepend, the more alkaloidal content was increased.